

White 10/50,173

DERWENT- 1995-163403
ACC-NO:

DERWENT- 200005
WEEK:

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prodn. of chitosan aq. solns. and gels - by adding chitosan and acid chelate complexer to water to form the soln. and further adding metal salts to give gels

INVENTOR: NIES, B; NILS, B ; NIES, B W

PATENT-ASSIGNEE: MERCK PATENT GMBH[MERE]

PRIORITY-DATA: 1993DE-4337152 (October 30, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 650999 A1	May 3, 1995	G	005	C08J 003/03
ES 2136688 T3	December 1, 1999	N/A	000	C08J 003/03
DE 4337152 A1	May 4, 1995	N/A	000	C08B 037/08
NO 9404111 A	May 2, 1995	N/A	000	C08B 037/08
AU 9477500 A	May 18, 1995	N/A	000	C08B 037/08
CA 2134635 A	May 1, 1995	N/A	000	C08B 037/08
CZ 9402586 A3	June 14, 1995	N/A	000	C08B 037/08
JP 07188424 A	July 25, 1995	N/A	004	C08J 003/05
ZA 9408523 A	August 30, 1995	N/A	010	C08B 000/00
CN 1106820 A	August 16, 1995	N/A	000	C08B 037/00

HU 73013 T	June 28, 1996	N/A	000	C08B 037/08
EP 650999 B1	July 21, 1999	G	000	C08J 003/03
DE 59408512 G	August 26, 1999	N/A	000	C08J 003/03

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE AT BE CH DE DK
ES FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE

CITED-DOCUMENTS: 4.Jnl.Ref; JP 01239077 ; JP 61170376

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 650999A1	N/A	1994EP-0114697	September 19, 1994
ES 2136688T3	N/A	1994EP-0114697	September 19, 1994
ES 2136688T3	Based on	EP 650999	N/A
DE 4337152A1	N/A	1993DE-4337152	October 30, 1993
NO 9404111A	N/A	1994NO-0004111	October 28, 1994
AU 9477500A	N/A	1994AU-0077500	October 26, 1994
CA 2134635A	N/A	1994CA-2134635	October 28, 1994
CZ 9402586A3	N/A	1994CZ-0002586	October 20, 1994
JP 07188424A	N/A	1994JP-0263691	October 27, 1994
ZA 9408523A	N/A	1994ZA-0008523	October 28, 1994
CN 1106820A	N/A	1994CN-0117615	October 27, 1994
HU 73013T	N/A	1994HU-0003118	October 28, 1994
EP 650999B1	N/A	1994EP-0114697	September 19, 1994
DE 59408512G	N/A	1994DE-0508512	September 19, 1994
DE 59408512G	N/A	1994EP-0114697	September 19, 1994
DE 59408512G	Based on	EP 650999	N/A

INT-CL (IPC): C07C229/16, C08B000/00 , C08B037/00 , C08B037/08 , C08J003/03 , C08J003/05
, C08J003/075 , C08L005/08

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 650999A

BASIC-ABSTRACT:

Prodn. of aq. solns. and gels of chitosan is effected by dissolving the chitosan and an acid chelate complex former (I) in water, high viscosity gels being obtd. by adding to the above soln. polyvalent metal/acid salts in which the chitosan is only slightly soluble.

Also claimed are salt-like chitosan/(I) adducts obtd. by de-watering the soln. or by coating pptn. with organic solvents.

(I) is nitrilo-acetic acid, EDTA, diethylenetriamine penta-acetic acid, triethylenetetramine hexa-acetic acid or diaminocyclohexane tetra-acetic acid, with the chitosan and (I) being added at wt. ratio 1:0.3-5 to give a 0.1-25 wt.% soln. The salts used in the prodn. of the high viscosity gels are Ca- or Mg- carbonate, -sulphate, -phosphate or -oxalate.

USE - Chitosan can be used in cosmetics, foodstuffs, pharmaceutical and medical applications, as thickeners, binders, gel-formers, adhesives and film builders, and in endo-prosthetics.

ADVANTAGE - Commercial-grade chitosan can be readily dissolved in water over a wide concn. range and high viscosity gels can be obtd.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 650999B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Prodn. of aq. solns. and gels of chitosan is effected by dissolving the chitosan and an acid chelate complex former (I) in water, high viscosity gels being obtd. by adding to the above soln. polyvalent metal/acid salts in which the chitosan is only slightly soluble.

Also claimed are salt-like chitosan/(I) adducts obtd. by de-watering the soln. or by coating pptn. with organic solvents.

(I) is nitrilo-acetic acid, EDTA, diethylenetriamine penta-acetic acid, triethylenetetramine hexa-acetic acid or diaminocyclohexane tetra-acetic acid, with the chitosan and (I) being added at wt. ratio 1:0.3-5 to give a 0.1-25 wt.% soln. The salts used in the prodn. of the high viscosity gels are Ca- or Mg- carbonate, -sulphate, -phosphate or -oxalate.

USE - Chitosan can be used in cosmetics, foodstuffs, pharmaceutical and medical applications, as thickeners, binders, gel-formers, adhesives and film builders, and in endo-prosthetics.

ADVANTAGE - Commercial-grade chitosan can be readily dissolved in water over a wide concn. range and high viscosity gels can be obtd.

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 650 999 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94114697.9**

51 Int. Cl.⁸: **C08J 3/03, C08L 5/08**

22 Anmeldetag: **19.09.94**

30 Priorität: **30.10.93 DE 4337152**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.05.95 Patentblatt 95/18

64 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

71 Anmelder: **MERCK PATENT GmbH**
Frankfurter Strasse 250
D-64293 Darmstadt (DE)

72 Erfinder: **Nies, Berthold, Dr.**
Bahnhofstrasse 27
D-64407 Fränkisch-Crumbach (DE)

54 **Verfahren zur Herstellung von wässrigen Chitosan-Lösungen und Gelen.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Lösungen und Gelen von Chitosan, bei dem man Chitosan und einen sauren Chelatkomplexbildner in Wasser auflöst.

Derartige Lösungen lassen sich in ihrer Viskosität drastisch erhöhen bzw. in hochviskose Gele überführen, indem man Salze von mehrwertigen Metallen und Säuren, in denen Chitosan nur mäßig löslich oder unlöslich ist, zugibt.

Aus derartigen Lösungen lassen sich salzartige Chitosan-Chelatkomplexbildner-Addukte durch Wasserentzug oder durch Fällung mit einem organischen Lösungsmittel erhalten.

EP 0 650 999 A1

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen und Gele von Chitosan.

Chitosan ist ein kationisches Biopolymer, das aus wiederkehrenden Einheiten von 1,4-verknüpftem D-Glucosamin aufgebaut ist. Chitosan ist das Desacetylierungsprodukt von Chitin, das als Gerüstsubstanz der Panzer und Schalen von Krebsen, Insekten u.ä. in der belebten Natur weit verbreitet ist. Als natürlicher Rohstoff, der in einfacher und umweltverträglicher Weise aus natürlichen regenerierbaren Quellen zugänglich ist, findet Chitosan vermehrt Interesse in industriellen Anwendungen. Eine wesentliche Eigenschaft von Chitosan ist die Fähigkeit, viskose wäßrige Lösungen zu bilden. Derartige Lösungen können in Chemie, Pharmazie, Kosmetik und Lebensmitteltechnologie vielfältige Anwendungen finden. Beispiele hierfür sind etwa der Einsatz als Verdickungsmittel, Gelbildner, Bindemittel, Filmbildner und Klebstoff. Chitosan dient auch als natürlich abbaubares Flockungshilfsmittel für die Abwasserreinigung. Dem gleichen Anwendungszweck kommt auch die Eigenschaft, Schwermetalle zu binden, zu Gute. Als biokompatibles bzw. bioresorbierbares Polymer ist Chitosan besonders interessant in pharmazeutischen und medizinischen Anwendungen, wie beispielsweise als Bestandteil von Wundabdeckungen oder von Werkstoffen für die Endoprothetik.

Allerdings setzt die spezifische Löslichkeitscharakteristik von Chitosan dem praktischen Einsatz Grenzen. Als wäßrige Lösungsmedien für Chitosan sind nur einwertige Mineralsäuren wie Salzsäure bzw. wäßrige Lösungen einiger organischer Säuren wie beispielsweise Essigsäure und Milchsäure geeignet. Chitosan ist unlöslich in mehrwertigen anorganischen Säuren, wie Schwefelsäure und Phosphorsäure, sowie in praktisch allen üblichen organischen Lösungsmitteln. Chitosan-Lösungen können also nur dort eingesetzt werden, wo das wäßrig-saure Lösungsmedium unproblematisch ist. Die Einstellung bestimmter Viskositätswerte ist im wesentlichen nur über die Konzentration von Chitosan in der Lösung möglich. Hochviskose Lösungen bzw. Gele sind nur durch eine entsprechend hohe Wahl der Chitosan-Konzentration zu erzielen, was wiederum für viele Anwendungen unerwünscht oder nachteilig ist. Wünschenswert wären hohe Viskositätswerte bei vergleichsweise niedriger Chitosan-Konzentration.

Es wurde nun gefunden, daß sich Chitosan in Wasser problemlos in einem weiten Konzentrationsbereich lösen läßt, wenn man saure Chelatkomplexbildner zugeibt. Weiterhin wurde gefunden, daß sich bei solchen Lösungen die Viskosität drastisch bis hin zu hochviskosen Gelen erhöhen läßt, ohne Änderungen an der ursprünglichen Chitosan-Konzentration vornehmen zu müssen, wenn man

diesen Lösungen Salze von mehrwertigen Metallen und Säuren, in denen Chitosan nur mäßig löslich oder unlöslich ist, zugeht.

Schließlich wurde noch gefunden, daß sich Chitosan und Chelatkomplexbildner aus gemeinsamer wäßriger Lösung durch Entzug des Wassers oder durch Fällung mit einem organischen Lösungsmittel in Form eines salzartigen Adduktes zurückgewinnen lassen. Dieses Addukt läßt sich problemlos in Wasser wieder auflösen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen und Gelen von Chitosan bei dem man Chitosan und einen sauren Chelatkomplexbildner in Wasser auflöst.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung hochviskoser Chitosan-Gele bei dem man zu wäßrigen Lösungen, die Chitosan und einen sauren Chelatkomplexbildner enthalten, Salze von mehrwertigen Metallen und Säuren, in denen Chitosan nur mäßig löslich oder unlöslich ist, zugeht.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich ein salzartiges Addukt von Chitosan und Chelatkomplexbildner, das sich durch Wasserentzug oder durch Fällung mit einem organischen Lösungsmittel aus entsprechenden Lösungen erhalten läßt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beliebiges handelsübliches Chitosan eingesetzt werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden sauren Chelatkomplexbildner sind an sich bekannt, etwa aus dem Bereich der chemischen Analytik und insbesondere aus der Komplexometrie. Geeignet für den erfindungsgemäßen Zweck sind alle zwei- oder mehrzähligen Chelatkomplexbildner, die in der Lage sind, mit insbesondere mehrwertigen Metallionen stabile Chelatkomplexe zu bilden. Vorzugsweise werden die kommerziell leicht erhältlichen Komplexbildner Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Triethylentetraminhexaessigsäure (TTHA) oder Diaminocyclohexantetraessigsäure (DCTA) verwendet. Diese können vorzugsweise in Form der freien Säuren, aber auch in Form ihrer (partiellen) Natrium-Salze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist EDTA.

Es hat sich herausgestellt, daß sich Chitosan zusammen mit derartigen Chelatkomplexbildnern problemlos in einem weiten Konzentrationsbereich in Wasser lösen läßt, wobei auch das Massenverhältnis zwischen Chitosan und dem Komplexbildner weitgehend unproblematisch ist. So lassen sich Chitosan und Chelatkomplexbildner im Massenverhältnis von 1:0,3 bis 1:5 in Wasser zu Lösungen mit einem Gesamtgehalt von 0,1 bis 25 Gew.-% ohne weiteres lösen. Bei niedermolekularem Chito-

san sind auch höhere Gesamtgehalte, etwa bis ca. 50 Gew.-%, möglich. Diese Befunde sind sehr überraschend, da zum einen die Chelatkomplexbildner im Vergleich zu den als Lösungsmittel für Chitosan üblichen Säuren bzw. Säurelösungen nur einen schwachen Säurecharakter aufweisen und zum anderen diese Chelatkomplexbildner in Wasser selbst nur eine geringe Löslichkeit haben. So lösen sich beispielsweise bei 22,5 °C in Wasser von EDTA nur 0,5 g/l, von NTA 1,28 g/l und von DTPA 3,5 g/l. Es wird vermutet, daß Chitosan und Chelatkomplexbildner einen sich gegenseitig verstärkenden löslichkeitssteigernden Effekt aufeinander ausüben.

Das praktische Vorgehen bei der Herstellung der Lösung ist einfach. Chitosan und der jeweilige Chelatkomplexbildner werden im gewünschten Verhältnis und in der gewünschten Menge als pulverige Feststoffe in Wasser, vorzugsweise unter intensivem Rühren, suspendiert, wobei sich die Komponenten nach und nach auflösen. Verhältnis und Menge der Lösungskomponenten werden nach Maßgabe der vorgesehenen Anwendung gewählt. Die Eigenschaften der Lösung, insbesondere der Viskositätswert, lassen sich ohne weiteres ermitteln bzw. durch einfach Vorversuche im Hinblick auf den Anwendungszweck vorherbestimmen.

Aus den wäßrigen Lösungen, die Chitosan und einen sauren Chelatkomplexbildner enthalten, lassen sich diese in Form eines salzartigen Adduktes durch Wasserentzug oder durch Fällung mit einem organischen Lösungsmittel zurückgewinnen. In derartigen Addukten ist von einer ionischen Wechselwirkung zwischen Chitosan und Komplexbildner, bedingt durch deren jeweiligen kationischen bzw. anionischen Charakter, auszugehen. Der Wasserentzug wird vorzugsweise mittels Sprühtrocknung oder Gefriertrocknung vorgenommen, wobei man das Addukt in feinpulvriger Form erhält.

Die Fällung des Chitosan-Chelatkomplexbildner-Adduktes aus der wäßrigen Lösung gelingt ohne weiteres mit Hilfe der üblichen organischen Lösungsmittel, in denen Chitosan typischerweise unlöslich ist. Als Beispiele seien Aceton, Methanol, Ethanol und Isopropanol genannt.

Ein Wiederauflösen derartiger Addukte in Wasser ist ohne weiteres und ohne irgend eine Einschränkung der ursprünglichen Löslichkeit möglich.

Derartige Chitosan-Chelatkomplexbildner-Addukte stellen somit wertvolle und besonders einfach zu handhabende Ausgangsprodukte zur Herstellung von Chitosanlösungen und -Gelen dar.

Gemäß dem weiteren Aspekt der Erfindung lassen sich die vorstehend beschriebenen Chitosan-Lösungen in ihrer Viskosität drastisch erhöhen bzw. in hochviskose Gele überführen, ohne daß hierfür zusätzliches Chitosan in die Lösung einge-

bracht werden muß. Dieser Effekt läßt sich dadurch erzielen, daß man zu den wäßrigen Lösungen, die Chitosan und einen sauren Chelatkomplexbildner enthalten, Salze von mehrwertigen Metallen und Säuren, in denen Chitosan nur mäßig löslich oder unlöslich ist, zugibt. Besonders geeignet sind die Salze von 2-wertigen Metallen und hiervon, insbesondere im Hinblick auf kosmetische, pharmazeutische und medizinische Anwendungen der Lösungen bzw. Gele, die Salze von Calcium und Magnesium. Als diesen Salzen zugrundeliegende Säuren sind insbesondere Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure zu nennen.

Zur Auslösung der Viskositätssteigerung bzw. Gelbildung werden entsprechende Salze einfach in die Chitosan-Lösung eingebracht, wobei diese sich mehr oder weniger schnell auflösen. Die einzusetzende Menge an Salz ist in weiten Bereichen unkritisch und wird allenfalls von dessen spezifischer Löslichkeit in dem System limitiert. Zweckmäßig ist der Einsatz in einem Gewichtsverhältnis zu in der Lösung enthaltenem Chitosan von 0,01:1 bis 5:1 bzw. in einem Molverhältnis zu in der Lösung befindlichen Chelatkomplexbildner von 0,01:1 bis 5:1. Das von Fall zu Fall zu wählende Verhältnis richtet sich nach dem gewünschten Viskositätswert, was sich in einfachen Routineversuchen ermitteln läßt. Im Verlaufe des Auflösungsprozesses erhöht sich die Viskosität der Lösung kontinuierlich. Typischerweise liegen die Endviskositäten um den 4- bis 20fachen Wert über der Ausgangsviskosität. Je nach Ausgangsviskosität der Lösung und Menge des zugesetzten Salzes können mittel- bis hochviskose Lösungen und hochviskose Gele erzeugt werden. Dieser Effekt ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Kationen des in das System eingebrachten Salzes eine stärkere Bindung mit dem Chelatkomplexbildner eingehen, dadurch dessen lösungsvermittelnden Effekt bezüglich Chitosan reduzieren und im Verbund mit der gleichzeitig freigesetzten Säure die Löslichkeit des Chitosan herabsetzen.

Mit der vorliegenden Erfindung werden somit in einfacher Weise Chitosan-Lösungen und -Gele mit maßgeschneiderten Viskositätswerten, insbesondere solche mit hoher Viskosität bei vergleichsweise niedriger Ausgangskonzentration, für die vielfältigsten Anwendungsgebiete bereitgestellt.

Beispiel 1

100 g Chitosan werden zusammen mit 70 g EDTA in 5 l demineralisiertem Wasser unter Rühren gegeben. Nach 12stündigem Rühren erhält man eine klare viskose Lösung mit einem Viskositätswert von 870 cps.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 wird eine Lösung hergestellt aus 100 g Chitosan und 50 g NTA. Viskosität: 950 cps.

Beispiel 3

Analog zu Beispiel 1 wird eine Lösung hergestellt aus 100 g Chitosan und 80 g DTPA. Viskosität: 850 cps.

Beispiel 4

Zu der Lösung nach Beispiel 1 wird pulveriges Calciumcarbonat im Mengenverhältnis 0,5 g/100 ml Lösung eingerührt. Der Auflösungsvorgang erfolgt unter geringer Gasentwicklung (CO₂). Danach ist die Lösung klar. Die Viskosität beträgt 3640 cps.

Beispiel 5

Zu der Lösung nach Beispiel 1 wird pulveriges Calciumcarbonat im Mengenverhältnis 1 g/100 ml Lösung eingerührt. Die Lösung bleibt trüb, da sich noch nicht alles Calciumcarbonat gelöst hat. Die Viskosität beträgt 4700 cps.

Nach einer Standzeit von 3 Tagen bei 25 °C ist die Lösung klar. Die Viskosität beträgt 15600 cps.

Beispiel 6

1 l der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Lösung wird sprühgetrocknet. Man erhält ein feinpulveriges Produkt.

1 g dieses Pulvers löst sich in 100 ml Wasser unter Rühren innerhalb 15 Min. rückstandslos zu einer viskosen Lösung auf.

Beispiel 7

1 l der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Lösung wird in flacher Schicht (1 cm) bis zu einer Restfeuchte von 15 % gefriergetrocknet. Das erhaltene Produkt wird fein pulverisiert.

1 g dieses Pulvers löst sich in 100 ml Wasser unter Rühren innerhalb 15 Min. rückstandslos zu einer viskosen Lösung auf.

Beispiel 8

Zu 1 l der gemäß Beispiel 1 erhaltenen Lösung werden unter kräftigem Rühren langsam 500 ml Aceton zugesetzt. Das Chitosan-EDTA-Addukt fällt dabei quantitativ aus und setzt sich nach Abschalten des Rührwerkes ab. Man erhält das Produkt durch Abtrennen von der Lösung, Waschen mit

Aceton und Trocknen.

1 g des pulverisierten Produktes löst sich in 100 ml Wasser unter Rühren innerhalb von 15 Min. rückstandslos zu einer viskosen Lösung auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen und Gelen von Chitosan, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosan und einen sauren Chelatkomplexbildner in Wasser auflöst.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chelatkomplexbildner Nitrioltriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Triethylentetraminhexaessigsäure oder Diaminocyclohexantetraessigsäure einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Chitosan und Chelatkomplexbildner im Massenverhältnis von 1:0,3 bis 1:5 zusammen in Wasser zu einer Lösung mit einem Gesamtgehalt von 0,1 bis 25 Gew.-% auflöst.
4. Verfahren zur Herstellung hochviskoser Chitosan-Gele, dadurch gekennzeichnet, daß man zu wäßrigen Lösungen, die Chitosan und einen sauren Chelatkomplexbildner enthalten, Salze von mehrwertigen Metallen und Säuren, in denen Chitosan nur mäßig löslich oder unlöslich ist, zugibt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Carbonate, Sulfate, Phosphate oder Oxalate von Calcium oder Magnesium zugibt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Salze zu Lösungen, die Chitosan und Chelatkomplexbildner im Massenverhältnis von 1:0,3 bis 1:5 in Wasser bei einem Gesamtgehalt von 0,1 bis 25 Gew.-% enthalten, zugibt.
7. Salzartige Addukte von Chitosan und Chelatkomplexbildnern, erhältlich aus gemeinsamen wäßrigen Lösungen durch Wasserentzug oder durch Fällung mit einem organischen Lösungsmittel.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 4697

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Week 8944, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 320708 & JP-A-1 239 077 (KATAKURA CHIKKARIN) 25. September 1989 * Zusammenfassung * & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 7, 13. August 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 58006z, Seite 602 ; * Zusammenfassung *	1-3	C08J3/03 C08L5/08
A	DATABASE WPI Week 8637, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 241855 & JP-A-61 170 376 (SEIKEN KK) 1. August 1986 * Zusammenfassung *		
A	MANUFACTURING CHEMIST, Bd.55, Nr.10, 30. Oktober 1984, LONDON GB Seiten 47 - 49 EDGAR S. LOWER 'Polymers from the Sea Chitin & Chitosan'		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2. Februar 1995	Prüfer Lensen, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 150 (01.92) (P04/C01)